

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21209

研究課題名(和文)多核金属錯体の内部空間を利用した水素イオンの精密同位体認識

研究課題名(英文) Isotope recognition of hydrogen ions using the inner space of multinuclear metal complexes

研究代表者

正岡 重行 (Masaoka, Shigeyuki)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：20404048

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：ホスト-ゲストの化学において、物質の機能発現に深く関与しているプロトンは興味深いゲストであると考えられ、小空間に捕捉することによって特異な挙動ならびに新たな機能性の発現が期待できる。本研究では、金属イオンと多核化配位子からなる金属5核錯体骨格を活用し、新たなホスト化合物の創出を志向した研究を展開することを目的とした。具体的な研究成果として、まずホスト化合物である異種金属5核錯体の合理的合成手法を確立した。更に、得られた異種金属5核錯体の電子移動挙動の解明を行った。そして最終的には、異種金属5核錯体に内包されたプロトンが物性・機能に与える影響を評価することにも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、異種金属5核錯体内部の小空間にプロトンを内包させることに成功し、また内包されたプロトンが新奇な刺激応答性を示すことが判明した。この内包プロトンが示す挙動は、従来型の酸-塩基理論では解釈できないものであり、空間的に孤立したプロトンの特異性が示された。すなわち、本研究では従来の概念を打ち破る新たな物質群の創出を達成したと言える。更に、内包プロトンの有無により異種金属5核錯体の物性ならびに水素発生反応に対する触媒機能が大きく変化することも見出され、内包プロトンの重要性が示された。以上の通り本研究は、プロトンを対象としたホスト-ゲスト化学に新たな知見をもたらすものである。

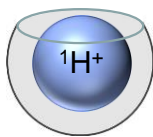
研究成果の概要(英文)：In host-guest chemistry, protons, which are involved in the functionalization of a substance, are considered to be interesting guests, and their capture in a small space is expected to lead to specific behavior and new functionalities. The aim of this study was to develop research aimed at the creation of new host compounds by utilizing a pentanuclear complex consisting of five metal ions and multinucleating ligands. As a specific research result, a rational synthetic method for heterometallic pentanuclear complexes as host compounds was first established. Furthermore, the electron transfer behavior of the resulting heterometallic pentanuclear complexes was elucidated. Finally, the influence of the protons encapsulated in the heterometallic pentanuclear complexes on their physical properties and functions was also successfully evaluated.

研究分野：錯体化学

キーワード：錯体化学 多核金属錯体 水素イオン 分子認識

1. 研究開始当初の背景

分子性の超分子金属錯体や金属有機構造体或いは多孔性配位高分子と呼ばれる結晶性の化合物といった小空間を構築可能な物質群(ホスト化合物)の有する小空間に捕捉された分子(ゲスト化合物)は、特異な反応性や安定性といった興味深い振る舞いを示すことが知られている。したがって、ホスト化合物内の小空間に捕捉された分子は、通常とは異なる化学的・物理的性質を示す魅力的な研究対象である。このようなホスト-ゲストの化学において、物質の機能発現に深く関与しているプロトンは興味深いゲストであると考えられ、小空間に捕捉することによって特異な挙動ならびに新たな機能性の発現が期待できる(右図)。しかしながら、プロトンの体積は非常に小さいため、立体効果によってプロトンを小空間へ捕捉することは極めて困難である。このため、外界から遮蔽された空間に存在するプロトンの挙動・機能に関する研究は未開拓の領域である。

水素イオン	
	<ul style="list-style-type: none"> ・1つの陽子(プロトン)から構成される一価の陽イオン ・化学者が「化学物質」として取り扱う最小のもの ・とても大きな電荷密度
	<p>生体系・人工系を問わず、物質の機能発現には水素イオンの動き(プロトン移動)が深く関与している。</p> <p>水素イオンを小空間に捉えてその動きを制御することは、ホスト-ゲスト化学における重要な研究課題である。</p>

2. 研究の目的

上記の背景に基づき、本研究ではプロトンのホスト-ゲスト化学を開拓することを目的とした。研究代表者はこれまでに、多核金属錯体の電子移動能(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**; *Nat. Comm., under review*)並びに触媒能(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**; *Nature*, **2016**; *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**; *Chem. Sci.*, **2019**)に関する研究を行ってきた。その中で、金属イオンならびに3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole配位子からなる金属5核錯体が、その骨格中に存在する小空間を有することを見出している。そこで、本研究では、この金属5核錯体骨格を活用し、新たなホスト化合物の創出を志向した研究を展開することとした。

3. 研究の方法

本研究では、Hbpp誘導体と2種類の金属イオンとにより構成される包摂空間を有した異種金属5核錯体を用いる。この錯体には、ゲスト包摂空間の内部に3つの金属イオン(M)で架橋された酸素原子が存在し、この部位が化学結合サイトとして機能する。したがって、Mに用いる金属イオンを変化させることで、化学結合サイトの性質を制御することが可能となる。加えて、包摂空間の内壁の化学的性質は、近傍に存在する金属イオン(M')ならびに配位子の電子状態に強く影響される。以上の考察に基づき、本研究では、構造中に存在する金属イオンの種類・配置ならびに配位子の電子状態を精緻に制御し、得られた各種異種金属5核錯体の水素イオン認識能を網羅的に調査することとした。

4. 研究成果

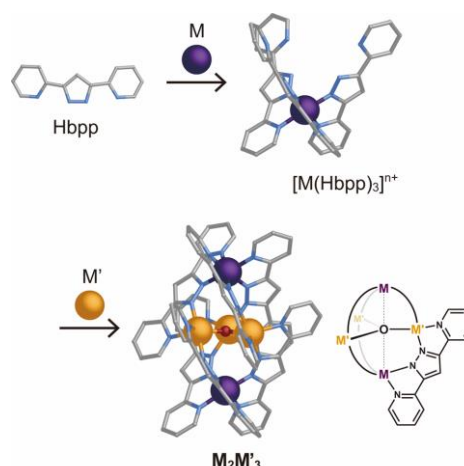
本研究の実施により、主に次に示す3つの成果が得られた。

- (1) 異種金属5核錯体の合理的合成手法の確立
- (2) 異種金属5核錯体の電子移動挙動の解明
- (3) 異種金属5核錯体に内包されたプロトンの示す特異な刺激応答性

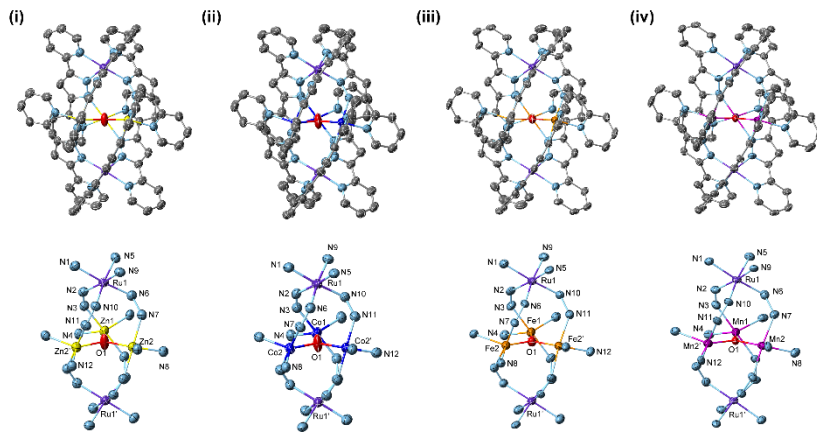
以下では、それぞれの成果についてその内容を詳述する。

(1) 異種金属5核錯体の合理的合成手法の確立

本項目では、5核金属錯体骨格中に金属イオンを自在に配置させるための手法の確立を目指して研究を行った。特定の金属イオン配置を有する異種金属5核錯体の選択的合成は、前駆体を用いた段階的な合成法(右図)によって達成した。具体的には、第1段階として比較的配位子交換速度が遅い金属イオンとHbpp配位子との反応により単核錯体を合成する。そして得られた単核錯体を配位子交換速度が速い金属イオンと反応させる。その結果、金属イオンのスクランブリングが抑制され、望みの金属イオン配置を有する異種金属5核錯体のみが得られることとなる。上述の段階的合成法で用いる単核錯体の金属中心にはルテニウムイオンを用いた。ルテニウムイオンを有する金属錯体は良好な酸化還元挙動を示し、それらの吸収スペク



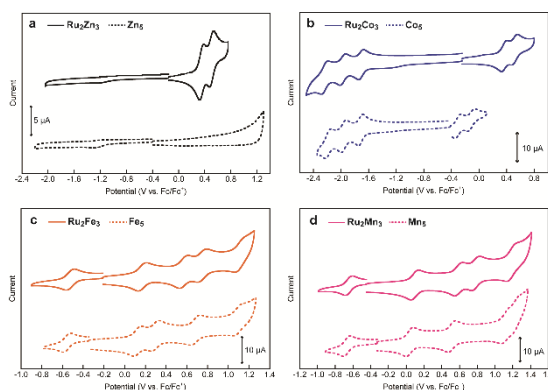
トルはルテニウムイオンの酸化状態によって大きく変化する為、得られた異種金属5核錯体の電子状態を決定するのに有用である。また、単核錯体と反応させる金属イオンには第1遷移金属(M)を用いることとした。これらの金属イオンとルテニウムイオンには電子数に大きな差があるので、これを利用して単結晶X線構造解析



によっても金属イオン配置を決定することが可能となる。実際にルテニウム単核錯体と亜鉛イオン、コバルトイオン、鉄イオン、マンガンイオンとの反応を行ったところ、それぞれ Ru_2M_3 錯体を選択的かつ高収率で得られた。更に、これらの生成物は目的の5核構造を有していることを単結晶X線構造解析によって確認した(右図)。このことから、前駆体を用いた段階的な合成法により目的の金属イオン配置を有する異種金属5核錯体の選択的合成に成功した。

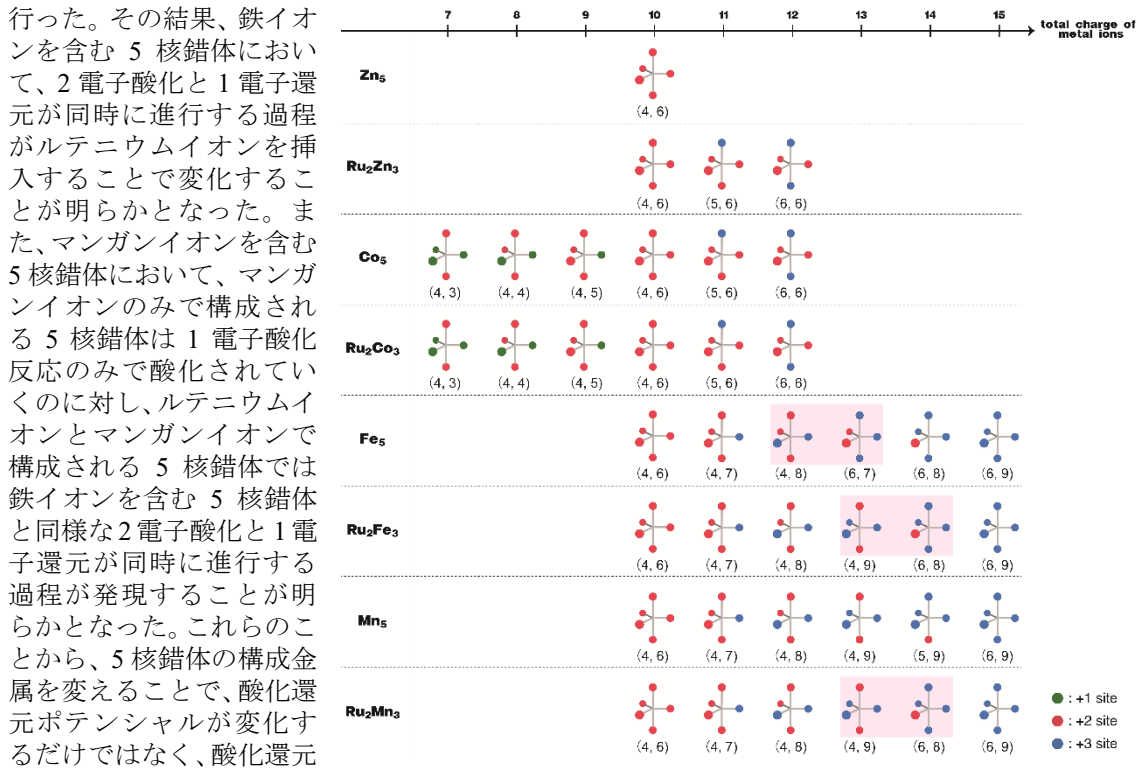
(2) 異種金属5核錯体の電子移動挙動の解明

本項目では、項目(1)により得られた各種金属5核錯体の電子移動機構の解明を行った。異種金属5核錯体に加えて、それらに対応する単一の金属イオンのみで構成される5核錯体との比較も行うことで、構成金属の違いが5核錯体の酸化還元挙動に与える影響に関して網羅的に調査した。まず、5核金属錯体の酸化還元能を調査するために、サイクリックボルタンメトリー測定を行った。その結果、各5核錯体の酸化還元活性な金属中心に対応した酸化還元波が観測され、それらの酸化還元電位は構成金属の種類及び組み合わせに依存して変化することが明らかとなった(右図)。



引き続き、より詳細に酸化還元能の調査

を行うために各異種金属5核錯体に対して電圧印加下における紫外可視分光電気化学測定を



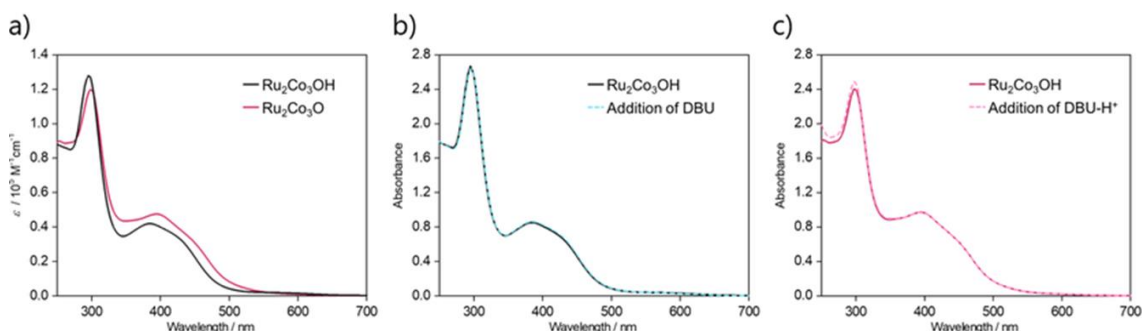
の過程も大きく変化することが判明した。以上の結果を総括し、各種5核金属錯体の電子移動挙動の全容を解明することに成功した(右図)。

(3) 異種金属 5 核錯体に内包されたプロトンの示す特異な刺激応答性

本項目では、前項目までに合理的合成法ならびに電子移動機構が明らかになった異種金属 5 核錯体について、小空間へのプロトン取り込みならびに取り込まれたプロトンの刺激応答性について調査を行った。

本研究の対象となる異種金属 5 核錯体は項目(1)で開発した合理的合成手法に従い合成した。具体的には、まず配位子置換速度の遅い Ru イオンと有機配位子である 3,5-bis(pyridyl)pyrazole (Hbpp) を反応させ、ビルディングブロックとなる単核 Ru 錯体 $[\text{Ru}(\text{Hbpp})_3]^{2+}$ を合成した。続いて、 $[\text{Ru}(\text{Hbpp})_3]^{2+}$ を配位子置換速度の速い Co イオンと反応させることで、2 種類の異なる金属イオンを構造中に有する金属 5 核錯体 $\text{Ru}_2\text{Co}_3\text{OH}$ を得た。また、 $\text{Ru}_2\text{Co}_3\text{OH}$ に塩基処理を行うことで、 H^+ が脱離した $\text{Ru}_2\text{Co}_3\text{O}$ を得た。得られた錯体は、ESI-TOF-MS 測定、IR 測定、単結晶 X 線構造解析、元素分析を行い、同定した。

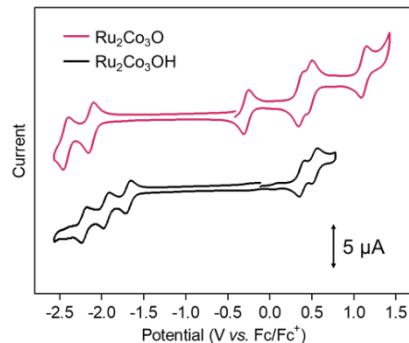
次に、 $\text{Ru}_2\text{Co}_3\text{OH}$ と $\text{Ru}_2\text{Co}_3\text{O}$ の酸-塩基応答性について検討を行った。 $\text{Ru}_2\text{Co}_3\text{OH}$ のアセトニトリル溶液に 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) を添加したところ、脱プロトン化反応は進行しなかった。続いて、 $\text{Ru}_2\text{Co}_3\text{O}$ のプロトン化反応の進行の有無を確認するために、 $\text{Ru}_2\text{Co}_3\text{O}$ のアセトニトリル溶液に対し、DBU の共役酸である DBU-H^+ の添加を行った。その結果、 $\text{Ru}_2\text{Co}_3\text{O}$ のプロトン化は進行しないことが明らかになった (下図)。



これら一連の結果は、 $\text{Ru}_2\text{Co}_3\text{OH}$ と $\text{Ru}_2\text{Co}_3\text{O}$ の酸-塩基応答性は、従来のブレンステッドローリーの酸-塩基理論では解釈できないことを示している。この特異な酸-塩基応答性は、異種金属 5 核錯体に包接されたプロトンが立体的に孤立した空間に存在するために発現したことを示唆している。

また、 $\text{Ru}_2\text{Co}_3\text{OH}$ と $\text{Ru}_2\text{Co}_3\text{O}$ の酸化還元挙動についても調査を行った。 $\text{Ru}_2\text{Co}_3\text{OH}$ のサイクリックボルタモグラム (CV) では、2つの可逆な酸化波と3つ可逆な還元波が観測された (右図)。他方、 $\text{Ru}_2\text{Co}_3\text{O}$ の CV では、4つの可逆な酸化波と2つの可逆な還元波が観測された。このことから、内包水素イオンの有無によって、異種金属 5 核錯体の酸化還元特性が大きく変化することが判明した。更に、これら 2 つの錯体の触媒能についても検討した。

$\text{Ru}_2\text{Co}_3\text{OH}$ と $\text{Ru}_2\text{Co}_3\text{O}$ を触媒として用い、水の 2 電子還元による水素発生反応 ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) に対する活性を評価したところ、 $\text{Ru}_2\text{Co}_3\text{OH}$ では錯体を含まない溶液と同程度の水素発生のみが確認され、触媒活性を持たないことが判明した (右表)。一方で、 $\text{Ru}_2\text{Co}_3\text{O}$ では反応効率 99% で水素発生反応が進行した。この結果は、内包 H^+ の有無によって錯体の水素発生触媒としての機能をオン・オフ制御できることを意味している。



Catalyst	[cat] / mM	Charge / C	Product (H_2) / μmol	FE / %
$\text{Ru}_2\text{Co}_3\text{OH}$	0.20	3.147	11.51	71
$\text{Ru}_2\text{Co}_3\text{O}$	0.20	9.263	47.43	99
Blank	-	3.466	11.63	65

以上の結果から、異種金属 5 核錯体内部の小空間にプロトンを内包させることに成功し、また内包されたプロトンが特異な刺激応答性を示すことが判明した。更に、内包プロトンの有無により物性ならびに機能が大きく変化することも見出された。本研究は、プロトンを対象としたホスト-ゲスト化学に新たな知見をもたらすものである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kondo Mio, Tatewaki Hayato, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 50
2. 論文標題 Design of molecular water oxidation catalysts with earth-abundant metal ions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Society Reviews	6. 最初と最後の頁 6790 ~ 6831
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CS01442G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kamakura Yoshinobu, Sakura Chinatsu, Saeki Akinori, Masaoka Shigeyuki, Fukui Akito, Kiriya Daisuke, Ogasawara Kazuyoshi, Yoshikawa Hirofumi, Tanaka Daisuke	4. 巻 60
2. 論文標題 Photoconductive Coordination Polymer with a Lead-Sulfur Two-Dimensional Coordination Sheet Structure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 5436 ~ 5441
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c03801	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Chinapang Pondchanok, Iwami Hikaru, Enomoto Takafumi, Akai Takuya, Kondo Mio, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 60
2. 論文標題 Dirhodium-Based Supramolecular Framework Catalyst for Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 12634 ~ 12643
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c01279	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kosugi Kento, Kondo Mio, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 60
2. 論文標題 Quick and Easy Method to Dramatically Improve the Electrochemical CO ₂ Reduction Activity of an Iron Porphyrin Complex	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 22070 ~ 22074
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202110190	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iwami Hikaru, Kondo Mio, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 9
2. 論文標題 Fabrication of a Function Integrated Water Oxidation Catalyst through the Electrochemical Polymerization of Ruthenium Complexes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemElectroChem	6. 最初と最後の頁 52 ~ 58
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cefc.202101363	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kosugi Kento, Kashima Hina, Kondo Mio, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 58
2. 論文標題 Copper(II) tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin: highly active copper-based molecular catalysts for electrochemical CO ₂ reduction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 2975 ~ 2978
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC05880K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akai Takuya, Kondo Mio, Saga Yutaka, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 58
2. 論文標題 Photochemical hydrogen production based on the HCOOH/CO ₂ cycle promoted by a pentanuclear cobalt complex	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 3755 ~ 3758
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC06445B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Li Shangxing, Iwami Hikaru, Kondo Mio, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 8
2. 論文標題 Electrochemical Polymerization of a Carbazole Tethered Cobalt Phthalocyanine for Electrocatalytic Water Oxidation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemNanoMat	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cnma.202200028	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Taito, Saga Yutaka, Kosugi Kento, Iwami Hikaru, Kondo Mio, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 58
2. 論文標題 Visible light-driven CO2 reduction with a Ru polypyridyl complex bearing an N-heterocyclic carbene moiety	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5229 ~ 5232
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC00657J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iwami Hikaru, Okamura Masaya, Kondo Mio, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 60
2. 論文標題 Electrochemical Polymerization Provides a Function Integrated System for Water Oxidation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 5965 ~ 5969
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202015174	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tasaki Masahiro, Okabe Yuki, Iwami Hikaru, Akatsuka Chiharu, Kosugi Kento, Negita Kohei, Kusaka Sinpei, Matsuda Ryotaro, Kondo Mio, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 17
2. 論文標題 Modulation of Self Assembly Enhances the Catalytic Activity of Iron Porphyrin for CO2 Reduction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 2006150 ~ 2006150
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smll.202006150	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kondo Mio, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 53
2. 論文標題 Pentanuclear Scaffold: A Molecular Platform for Small-Molecule Conversions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Accounts of Chemical Research	6. 最初と最後の頁 2140 ~ 2151
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.accounts.0c00186	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Shigeyuki Masaoka
2. 発表標題 Development of molecular catalysts for artificial photosynthesis, Shigeyuki Masaoka
3. 学会等名 SJTU and OU Joint Workshop on Organic Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 正岡重行
2. 発表標題 人工光合成への挑戦-空気や水から価値ある分子を-
3. 学会等名 第130回 分子科学フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 正岡重行
2. 発表標題 金属錯体で創造する光合成反応触媒
3. 学会等名 カーボンニュートラル社会の実現に向けた触媒科学の挑戦, 大阪大学ICS-OTRI触媒科学シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 正岡重行
2. 発表標題 金属錯体の電子移動制御に立脚した触媒開発
3. 学会等名 早稲田大学講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shigeyuki Masaoka
2. 発表標題 Molecular Catalysts for Artificial Photosynthesis
3. 学会等名 Chemical Approaches for Sustainable Development Goals (SDGs), Osaka University Anniversary Lecture Series1 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 正岡 重行
2. 発表標題 小分子の多電子酸化 / 還元反応のための多核金属錯体触媒
3. 学会等名 新学術領域「ハイブリッド触媒」第4回公開シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 正岡 重行
2. 発表標題 金属錯体の電子移動制御に立脚した触媒開発
3. 学会等名 福岡大学セミナー (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 近藤美欧, 正岡重行	4. 発行年 2020年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 224
3. 書名 高機能性金属錯体が拓く触媒科学	

1. 著者名 近藤美欧, 正岡重行	4. 発行年 2020年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 224
3. 書名 光エネルギー変換における分子触媒の新展開	

1. 著者名 近藤美欧, 正岡重行	4. 発行年 2021年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 564
3. 書名 生命金属ダイナミクス	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	近藤 美欧 (Kondo Mio)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------